

**PAT-NO:** JP408097199A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 08097199 A  
**TITLE:** FORMING METHOD FOR INSULATING FILM

**PUBN-DATE:** April 12, 1996

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NISHIYAMA, YUKIO	
OKANO, HARUO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP06227602  
**APPL-DATE:** September 22, 1994

**INT-CL (IPC):** H01L021/314 , C23C016/40 , C23C016/50

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To prevent the rise of the moisture absorption ratio of an insulating film after manufacturing by applying two or more types of high-frequency power, setting the frequency of the first high-frequency power of them to a predetermined value or more, and setting the frequency of the second high-frequency power to the lower frequency than the first power.

**CONSTITUTION:** A chamber 11 has a vacuum pump 12. An electrode 13 has a size of 6 inches, a semiconductor substrate 21 is installed, heated by a heater, or grounded. Two variable frequency power sources 16, 17 are so provided at the opposed electrodes 15 via matching networks 18, 19. Further, gas of TEOS, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> is connected to the electrodes 15, and a discharge area is supplied uniformly to a diffusion nozzle. First, the frequency of the first power source is set to 30MHz or more, thereby reacting the increased F radical or F ion with hydrogen or carbon in the plasma, and the reacted product is exhausted by the pump 12. Further, as the

second power source, the power source of 350kHz is used to expose the surface of the substrate 21 with a sheath for generating a high electric field.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-97199

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/314

A

C 2 3 C 16/40

16/50

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-227602

(22)出願日 平成6年(1994)9月22日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 西山 幸男

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

(72)発明者 岡野 晴雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

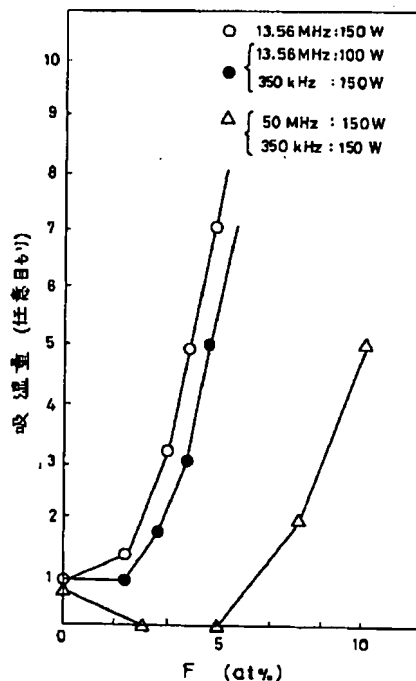
(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

(54)【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離するF含有絶縁膜の形成方法であって、2種以上の高周波電源を印加し、この内第1の高周波電源の周波数を30MHz以上とするプラズマ化学気相成長法により形成することにより、プラズマ中に発生するFラジカル、Fイオンの数を増加させる。このFラジカル、Fイオンがプラズマ中に存在する水素や炭素と反応し、この反応物はプラズマ化学気相成長装置から排気される。これにより水素や炭素が非処理基板に達して、製造後に大気中のH<sub>2</sub>Oと反応することによる絶縁膜の吸湿率の上昇が防がれる。

【効果】従来のプラズマ化学気相成長法で形成されたF含有SiO<sub>2</sub>膜に比べて、低い誘電率を維持しつつ膜の吸湿率を減少させる事ができ、配線の信頼性やMOSトランジスタの特性の劣化を防止する事が可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離するFを含む絶縁膜をプラズマ化学気相成長法により形成する方法であって、2種以上の高周波電力を印加し、第1の高周波電力の周波数を30MHz以上とし、第2の高周波電力の周波数を第1の高周波電力の周波数よりも低いものとすることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】第2の高周波電力の周波数を1MHz以下とすることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】前記第2の高周波電力は被処理基板に対向して設けられた対向電極に印加され、この対向電極と基板との間隔は10mm以下であることを特徴とする請求項2記載のF含有絶縁膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプラズマ化学気相成長装置を用いたFを含む絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置においてAl等の金属配線を電氣的に隔離するための層間絶縁膜として、平行平板型のプラズマ化学気相成長法で形成されたSiO<sub>2</sub>膜やSiON膜が用いられる。特に高速動作速度が要求されるロジックデバイスでは、層間絶縁膜として低誘電率であるF含有SiO<sub>2</sub>膜が検討されている。

【0003】その一つとしてテトラエトキシシラン(TEOS)などの有機シランソース、O<sub>2</sub>およびF系のガスを用い、F含有SiO<sub>2</sub>膜を形成する方法が検討されている。このF含有SiO<sub>2</sub>膜は、Fを含まないSiO<sub>2</sub>膜に比べ低い誘電率を有するため、配線間容量の増大を抑えられ、デバイスの高速化が達成される。

【0004】ところが、このF含有SiO<sub>2</sub>膜を、製造後に大気中に放置した場合、大気中の水分を膜が吸湿してしまう。Fを含まないSiO<sub>2</sub>膜においても吸湿は起こるが、その吸湿率はF含有SiO<sub>2</sub>膜の方が高く、さらに、SiO<sub>2</sub>膜中のF濃度を増加させると誘電率を低減することはできるが、上述の吸湿率は増加する。

【0005】一方、2周波励起プラズマ化学気相成長法により、F含有SiO<sub>2</sub>膜を形成する方法が検討されている。これは、基板の対向電極に350kHzと13.56MHzの2つの高周波電力を導入し、プラズマを励起して、F含有SiO<sub>2</sub>膜を形成する方法である。この方法によれば、F濃度約2at%まで、Fを含まないプラズマ化学気相成長法によるSiO<sub>2</sub>膜と同程度の吸湿性を得ることができ、13.56MHz高周波電力のみでF含有SiO<sub>2</sub>膜を形成した場合に比べて、吸湿性が減少する効果がある。しかし、この方法においてもF濃度を増加すると、吸湿性が増加する問題点がある。

【0006】この吸湿したH<sub>2</sub>O、および吸湿により形成されるSiOH等は、誘電率が高いため、これらを含

むSiO<sub>2</sub>膜の誘電率増加を招く。この誘電率の増加は上述したようにデバイスの高速化の障害となる。又、吸湿したH<sub>2</sub>OはAl配線等の腐食の原因となり、又吸湿したH<sub>2</sub>Oから遊離したHは、熱工程でMOSFET等のゲート領域に拡散し、ホットエレクトロン耐性を劣化させる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来のプラズマ化学気相成長法で形成されたF含有SiO<sub>2</sub>膜は、F濃度上昇に伴い吸湿率が増大する問題がある。吸湿したH<sub>2</sub>Oは、配線の信頼性やMOSトランジスタの特性劣化の原因となる。

【0008】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、低誘電率であり吸湿率の低いFを含む絶縁膜を形成することが可能な平行平板型プラズマ化学気相成長法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、半導体装置を構成する配線を電氣的に隔離するFを含む絶縁膜をプラズマ化学気相成長法により形成する方法であって、2種以上の高周波電力を印加し、この内第1の高周波電力の周波数を30MHz以上とし、第2の高周波電力の周波数を第1の高周波電力の周波数よりも低いものとすることを特徴とする絶縁膜の形成方法を提供するものである。

【0010】

【作用】上記構成をとることにより、本発明は以下の作用を有する。プラズマ化学気相成長装置に接続する第1の高周波電力の周波数を30MHz以上としてプラズマを生成し、プラズマ中に発生するFラジカル、Fイオンの数を増加させる。このFラジカル、Fイオンがプラズマ中に存在する水素や炭素と反応し、この反応物はプラズマ化学気相成長装置から排気される。これにより水素や炭素が被処理基板に達して、製造後に大気中のH<sub>2</sub>Oと反応することによる絶縁膜の吸湿率の上昇が防がれる。

【0011】そして、第2の高周波電力の印加によりFラジカル、Fイオンを被処理基板に引き込むことで絶縁膜中のF濃度を高める。さらに好ましくは、第2の高周波電力の周波数を1MHz以下とすることで被処理基板に引き込む作用を顕著なものとする。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例について図を用いて説明する。図1は本実施例で用いるプラズマCVD(Chemical Vapour Deposition)装置を示す。チャンバ11には真空ポンプ12が備えられている。また、電極13は6インチの大きさで、半導体基板21が設置されてヒーターで加熱でき、又、接地されている。対向電極15には2つの可変周波数の高周波電源16、17がそれぞれマッチングネットワーク1

8、19を介して備え付けられている。さらに、対向電極15には、TEOS、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>のガスが接続されており、分散ノズルで均一に放電領域に供給できるようになっている。

【0013】図2は本実施例を適用した半導体装置の配線部分の工程別断面図である。まず、図2(a)に示すように、Si基板21上に熱酸化法等によりSiO<sub>2</sub>膜22を形成する。

【0014】続いて、基板21の表面にAl膜を堆積し、図2(b)に示すように配線形状にエッチング加工し、Al配線23を形成する。続いて、図2(c)に示すように、層間絶縁膜であるF含有SiO<sub>2</sub>膜24を上記のプラズマCVD装置を用いて成膜することにより配線の電氣的絶縁を行う。ここで、F含有SiO<sub>2</sub>膜24を次の条件(1)で、成膜を行った場合の膜特性を以下に示す。

【0015】

条件(1) 第一の高周波電力：周波数50MHz、パワー150W

第二の高周波電力：周波数350kHz、パワー150W

ガス流量TEOS：50sccm、

O<sub>2</sub>：500sccm

CF<sub>4</sub>：0～2400sccm

成膜圧力：5torr

基板温度：400℃

電極間：5mm

条件(1)で得られるF含有SiO<sub>2</sub>膜24はCF<sub>4</sub>の流量を増加させる事でF濃度は増加する。Auger分析でこのSiO<sub>2</sub>膜24のF濃度を測定したところ、CF<sub>4</sub>が1200sccmで5at%、2400sccmで10at%のF濃度であることが分かった。F濃度は、成膜ガス流量を上記の条件に限ることなく、TEOS、CF<sub>4</sub>の流量、および流量比を変えることにより制御できる。

【0016】このSiO<sub>2</sub>膜24の誘電率を測定した結果、F濃度5at%の場合は比誘電率3.4、F濃度10at%の場合は比誘電率3.0になり、従来の報告と同様であった。

【0017】次に、図3にSiO<sub>2</sub>膜24のF濃度と吸湿率の関係について示す。ここで吸湿率は一定期間大気放置後(25℃、湿度50%)に、赤外吸収スペクトル法で観測されるOH基の吸収で評価した。リファレンスとして、13.56MHzで1.00Wと350kHzで150Wの2周波で成膜した場合と、13.56MHz150Wで成膜した場合の2種の値を同時に示してある。本実施例の40MHzと350kHzの2周波で成膜したSiO<sub>2</sub>膜24は、F5at%まで吸湿せず、さらにその上の濃度では、13.56MHzと350kHzで成膜した膜に比べて、吸湿率が十分減少している。

【0018】この低い吸湿率を確保することで、SiO

2膜24自身の誘電率の上昇を抑えることが可能となり、同時に配線23の信頼性を向上できる。また図2に示す配線に限らず、MOSTランジスタ等の層間絶縁膜として用いた場合にもホットエレクトロン耐性等の劣化を防ぐことが可能となる。

【0019】ここで、条件(2)のもと、第一の高周波電源16の周波数を13.56MHz～40MHzと変化し他を条件(1)のもとで行った場合に、SiO<sub>2</sub>膜24の吸湿率について図4(a)に示す。第一の高周波電源16の周波数を30MHz以上にして成膜した膜の吸湿率を、先に説明した赤外吸収スペクトル法で測定したところ吸湿率が急激に減少することが明らかになった。また、更に検討をおこなった結果、次の条件(2)の示す範囲で吸湿率が減少する事が解った。

【0020】

条件(2) 第一の高周波電源の周波数：30MHz～

第二の高周波電源の周波数：1MHz～10kHz

成膜温度：350～600℃

成膜圧力：10mTorr～50Torr

電極間隔：1～15mm

この理由を解明するため、膜中の不純物を調べたところ、大気中のH<sub>2</sub>Oを膜中にとりこむ炭素や水素等の不純物が従来に比べ減少していることが解った。図4

(b)は、条件(1)でCF<sub>4</sub>を1200sccmとしてF5at%の膜を得る場合、第一の高周波電源の周波数の変化に対する不純物の値を示している。ここで第一の高周波電源を30MHz以上とすることで、炭素不純物については30MHz未満の場合に対して半減し、水素不純物については、10%以下に低減することが可能となる。この結果、上述の効果が得られると考えられる。

【0021】このように膜中の炭素や水素が、減少する理由について明らかにするために、プラズマの状態を調べた結果、以下のことが判明した。まず、第一の高周波電源の周波数を30MHz以上とすることで、プラズマ中のFラジカルおよびFイオンが大幅に増加する。この増加したFラジカルやFイオンがプラズマ中の水素や炭素と反応し、反応物は図1の真空ポンプにより排気される。このため基板に到達する水素や炭素を減少させる効果が大きくなり不純物濃度が抑えられたと思われる。さらに第二の電源として周波数350kHzの電源を用い高電界が発生するシースに基板21表面をさらすことで、基板21表面の電界を大きく変動させ、増加したFラジカル、Fイオンを大量に基板21表面に引き込む。このようにして引き込まれたFイオン、Fラジカルが基板21表面の水素や炭素と反応し、気化することで図1の真空ポンプにより排気され、膜中の不純物濃度が低減される。これらの効果によりF含有SiO<sub>2</sub>膜中の水素や炭素を大幅に減少させることができる。引き込む作用は、第一の高周波電力の周波数よりも低いものとする事で十分得られるが、1MHz以下に設定すればさらに

5

顕著に現れることがわかった。

【0022】第1の高周波電力の印加周波数を変化させ、他を条件(1)に設定して得られた膜の弗化水素酸にたいするウェットエッチングレートについて調べた。この結果、図5に示すように、第1の高周波電力の周波数を30MHz以上にすることによりウェットエッチングレートは半減し、この結果からも不純物濃度の低い良質の膜が得られる事が明らかになった。

【0023】本発明においては、 $CF_4$  ガスを用いた実施例を説明しているが、 $CF_4$  の代わりに、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $NF_3$ 、 $F_2$ 、 $HF$ 、などの弗素を含んだガスをもちいても吸湿率が減少する効果がある。さらにTEOSガスの変わりに $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiF_4$ 、 $SiH_2F_2$ などのシラン系のガス、また、 $FSi(OC_2H_5)_3$ などの有機シランガスを用いても吸湿率が減少する効果がある。

【0024】また、吸湿性が減少する効果は電極間隔依存性があることが分かった。図6に条件(1)のもとでF濃度5at%の時の電極間隔に対する吸湿率について示している。電極間隔15mm以下にすると吸湿率が減少する効果があり、特に10mm以下にすることで吸湿率はさらに減少する。これは、第2の高周波電源により発生するシース領域中に基板21表面がさらされるに十分な間隔が上述のものであることを示す。つまり、シース幅が対向電極15と基板21の間隔に等しければよく、シース幅は第2の高周波電源の周波数、ガス種、及び圧力等に依存する。

【0025】また、成膜圧力は、10mTorr～50Torrの領域で行っているが、特に、成膜速度を速くするためと、安定したプラズマを得るために1Torr～10Torrが良い。

【0026】また成膜温度は、熱的影響による配線形状の変形から装置に導通が起こる等の弊害を考慮して設定する。この温度は配線材料によるが、特にAl配線については350℃～450℃が好ましい。

【0027】また高周波電力の印加方法の変形例として、基板の電極13に第1の高周波電源を接続し、対向電極15に第2の高周波電源を接続することも可能である。この場合には、上述のように基板21と対向電極1

6

5の間隔は第2の高周波電源のシースによる電位の変化が最も高く得られるようなものとする事で最良の実施態様となる。逆に、基板の電極13に第2の高周波電源を接続し、対向電極15に第1の高周波電源を接続する場合や、基板の電極13に第1、第2の高周波電源を接続する場合には上記のように電極間隔は上記ほどは問題にならず、広い範囲の電極間隔で実施可能である。

【0028】さらに、チャンバー11中に導入するガスに例えば $NH_3$ 等を含有させることで、Fを含む $SiO$ N膜を形成してもよく、その場合も上述した作用により同様に吸湿率が減少する効果がある。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法を用いれば、従来のプラズマ化学気相成長法で形成されたF含有 $SiO_2$ 膜に比べて、低い誘電率を維持しつつ膜の吸湿率を減少させる事ができ、配線の信頼性やMOSTランジスタの特性の劣化を防止する事が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例において用いられたプラズマCVD装置の構成図。

【図2】 本発明の一実施例を適用した半導体装置の製造方法を示す工程別断面図。

【図3】 本発明の一実施例のを説明するための特性図。

【図4】 第1の高周波電源の周波数と成膜されるF含有 $SiO_2$ 膜の吸湿性、不純物濃度の関係を示す特性図。

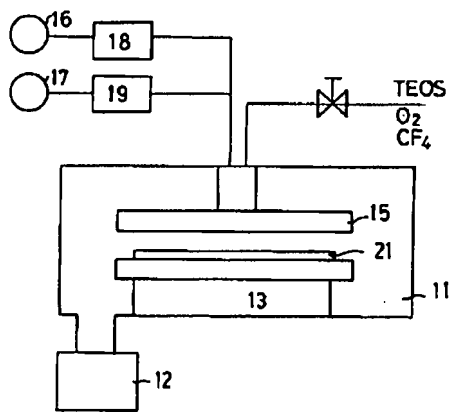
【図5】 第1の高周波電源の周波数と成膜されるF含有 $SiO_2$ 膜のウェットエッチングレートの関係について示す図。

【図6】 電極間隔と成膜されるF含有 $SiO_2$ 膜の吸湿性の関係について示す図。

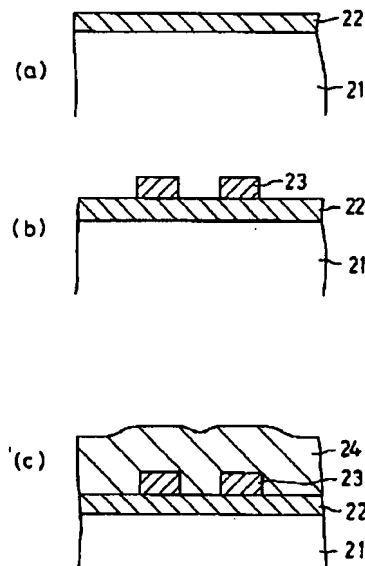
【符号の説明】

11・・・成膜チャンバー、12・・・真空ポンプ、13・・・電極、21・・・Si基板、15・・・対向電極、16・17・・・高周波電源  
18・19・・・マッチングネットワーク、22・・・熱酸化膜、23・・・Al配線、F含有 $SiO_2$ 膜24

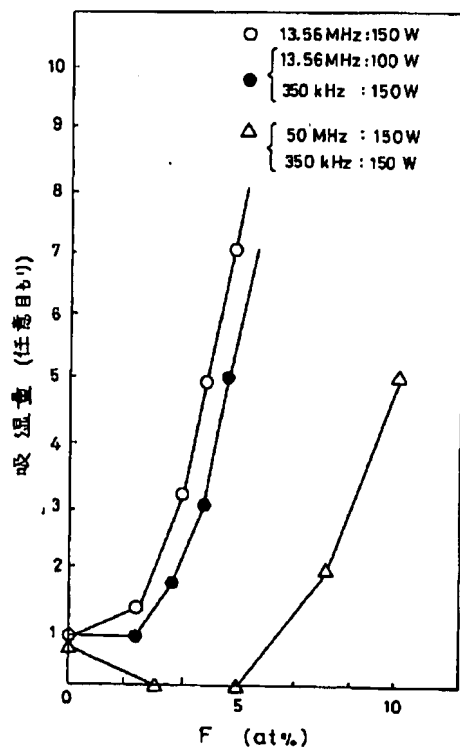
【図1】



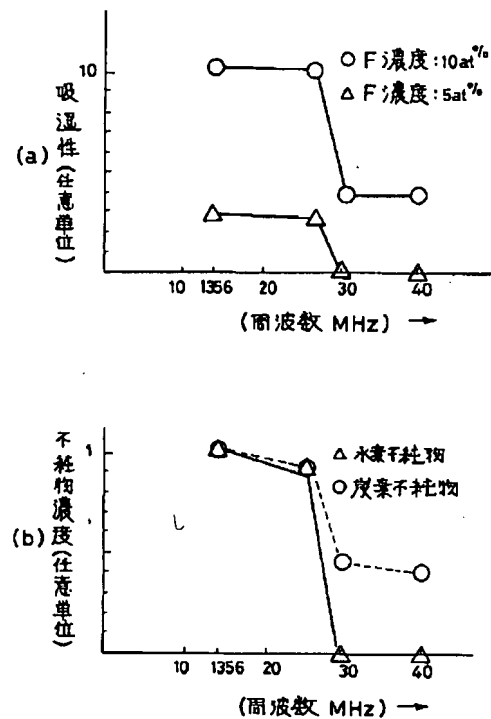
【図2】



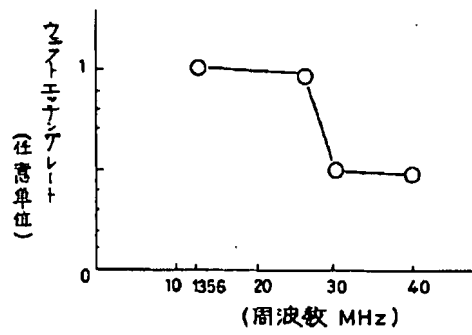
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

